

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МИКРОБОЛОМЕТРОВ

Коченов Е.Г., Шебеко В.Н.

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Республика Беларусь*

Уткина Е.А. – канд. техн. наук

Аннотация. Рассмотрены основные электрофизические характеристики и низкотемпературные методы осаждения тонких пленок диоксида ванадия для создания активных электронных элементов с фазовым переходом металл-изолятор. Разработаны процессы электрохимического осаждения пленок оксида ванадия на подложках кремний-диоксид титана. Установлено ориентирующее влияние подложки на процесс кристаллизации и температуры отжига на размер зерен полученных пленок.

Ключевые слова: диоксид ванадия, фазовый переход, металл-изолятор, электрохимическое осаждение.

Тонкие пленки VO_2 находят широкое применение благодаря своим уникальным термохромным, электрохромным и фотохромным свойствам. Специфической особенностью этого материала является наличие фазового перехода металл-изолятор (MIT). Переход металл-изолятор (MIT) в оксидах переходных металлов определяется эффектами электронной корреляции и проявляется изменением сопротивления на пять-десять порядков [1]. Такой переход наблюдается в объемном диоксиде ванадия (VO_2) при температуре, близкой к комнатной $T_c = 340 \text{ K}$. При T_c VO_2 претерпевает фазовый переход первого рода из

моноклинной (M1) изолирующей фазы (пространственная группа P21/c) в металлическую фазу типа рутил (R) (пространственная группа P42/mnm) выше T_c [1]. Низкотемпературная фаза VO_2 имеет непрямую запрещенную зону 0,6 эВ и большой отрицательный температурный коэффициент сопротивления (TCR). При нагреве выше T_c наблюдается заметное увеличение проводимости по мере перехода решетки в металлическую фазу. Эти уникальные свойства привели к применению тонких пленок VO_2 для изготовления неохлаждаемых микроболометров [2], энергонезависимой памяти, термической, оптической и электронной коммутации, интеллектуальных окон, мемристоров, газовых сенсоров и тензодатчиков [1].

Однако, осаждение тонких пленок чистой фазы VO_2 затруднено из-за узкого диапазона термодинамической стабильности и большого количества стабильных и метастабильных оксидных фаз, таких как VO , V_2O_3 , V_2O_5 , VnO_{2n-1} и VnO_{2n+1} . Установлено, что характеристики MIT зависят от размера зерен, межфазной деформации и толщины пленки, на которые существенно влияют температура и тип подложки. Кроме того, переход металл-изолятор можно изменять с помощью легирования и деформации. Возможность управлять температурой фазового перехода является привлекательной для таких применений, как умные стекла, оптические переключатели, мемристормы и т.д. Широкий диапазон фаз создает проблемы как с фазообразованием, так и с фазовой стабильностью при синтезе и тестировании пленок VO_2 . Для успешного применения VO_2 в любом устройстве необходимо глубокое понимание механизмов и условий формирования, а также стабильности пленки.

Как показано на рисунке 1а, цепочки атомов V-V линейны вдоль оси c_R в фазе рутила с шагом решетки 0,288 нм, тогда как искажены в зигзагообразной форме в моноклинной фазе с двумя расстояниями 0,313 и 0,266 нм, соответственно. Фазовый переход полностью обратим при сверхбыстром переключении менее 100 фс. Как показано на рисунке 1б, оптические свойства $VO_2(M)$ могут переключаться при фазовом переходе между ИК-прозрачным $VO_2(M)$ и ИК-непрозрачным $VO_2(R)$. Фазовая чистота, кристаллические дефекты и наноструктуры могут существенно влиять на поведение фазового перехода $VO_2(M)$. Кроме того, VO_2 имеет разнообразные полиморфные модификации, включая такие метастабильные фазы, как $VO_2(A)$, $VO_2(B)$, $VO_2(C)$ и $VO_2(D)$ [1], а также минеральные фазы.

Получение чистой фазы $VO_2(M)$ требует простых стратегий синтеза с точно контролируруемыми условиями роста кристаллов. Для получения тонких пленок $VO_2(M)$ можно использовать такие методы, как химическое осаждение из газовой фазы (CVD), физическое осаждение из паровой фазы (PVD) и осаждение из растворов. Для метода CVD в качестве прекурсоров используются металлоорганические соединения $VO(ацет)_2$, $V(ацет)_3$, $VO(OC_3H_7)_3$, а также галогениды $VOCl_3$, VCl_4 . Для формирования ультратонких (<10 нм) пленок VO_2 применяется метод атомного слоевого осаждения (ALD). Часто используются методы импульсного лазерного осаждения и распыление с использованием мишеней ванадия V_2O_3 , VO_2 и V_2O_5 . Однако, такие методы требуют значительных финансовых затрат и дорогостоящего оборудования.

В этой связи все чаще обращаются к методам невакуумного осаждения из растворов: золь-гель метод и химическое осаждение из раствора, а также метод послойного химического осаждения (SILAR) [3]. Золь-гель осаждение основано на приготовлении растворов-прекурсоров, которые обычно состоят из смеси $VO(OC_3H_7)_3/H_2O$ или $VO(ацет)_2/CH_3OH$. Раствор прекурсора наносят на подложку для образования гомогенной жидкой пленки с последующим отжигом. Осаждение из раствора имеет уникальные преимущества в управлении структурой поверхности тонких пленок $VO_2(M)$.

На формирование тонких пленок диоксида ванадия существенное влияние оказывает тип используемой подложки. Установлено, что использование таких оксидных подложек, как оксид алюминия (Al_2O_3) и диоксид титана (TiO_2) способствует кристаллизации, поскольку обычно требуется высокотемпературная кислородная обработка. Однако некоторые неоксидные материалы также могут быть использованы в качестве подложек, для получения VO_2 , такие как кремний (Si), германий и нитрид галлия, которые также могут демонстрировать приемлемые характеристики MIT.

Электрохимическое осаждение имеет множество преимуществ, таких как низкая стоимость, более точный контроль состава формируемых пленок и гибкость по сравнению с другими методами. Кроме того, электроосаждение можно проводить при комнатной температуре и давлении.

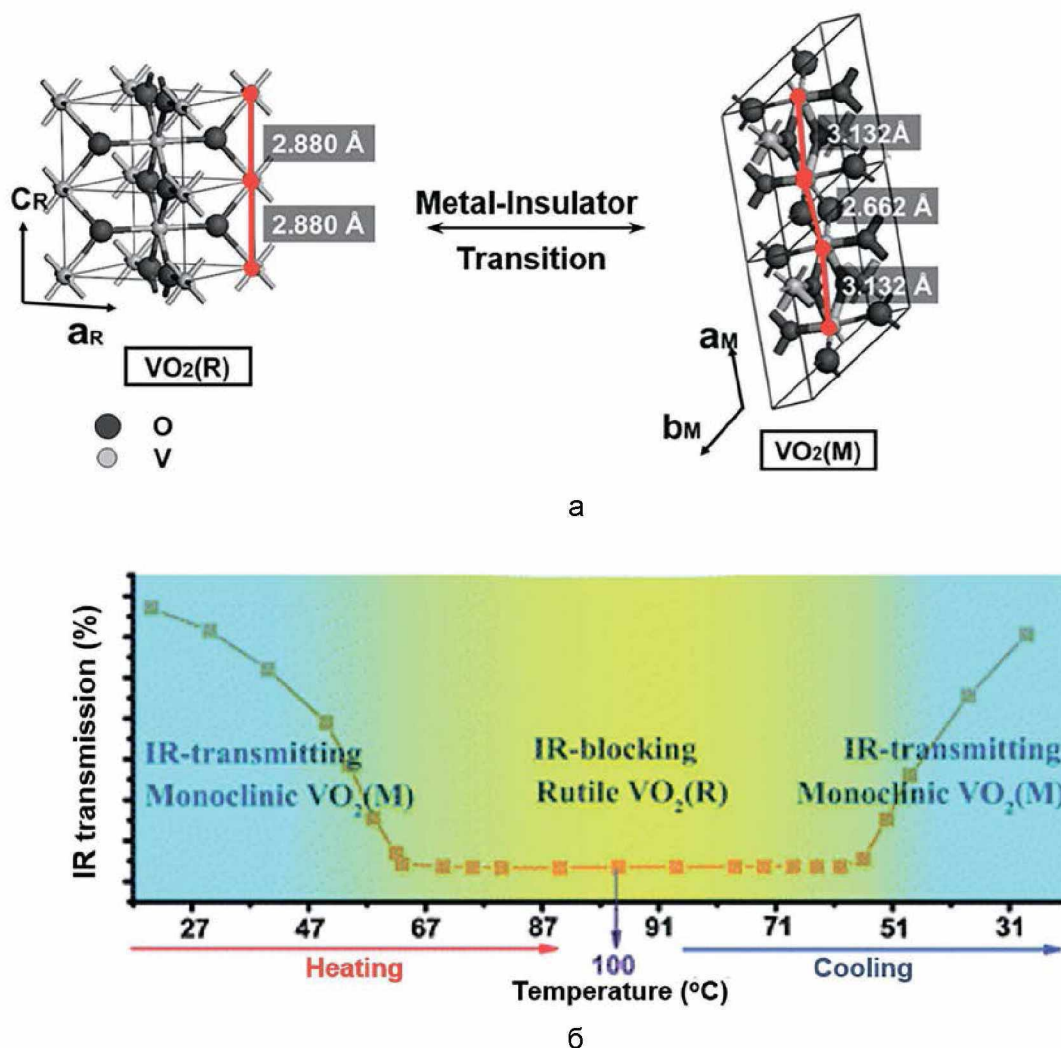
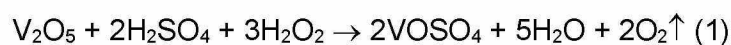
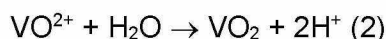


Рисунок 1 – а) Схематическое изображение перехода VO₂(R) в VO₂(M) в кристаллической структуре. б) Зависящее от температуры ИК-пропускание для типичного фазового перехода VO₂ [1].

В данной работе исследованы процессы осаждения пленок VO₂ методом электрохимического осаждения из раствора ванадилсульфата, полученного с использованием пятиоксида ванадия (ур.1).

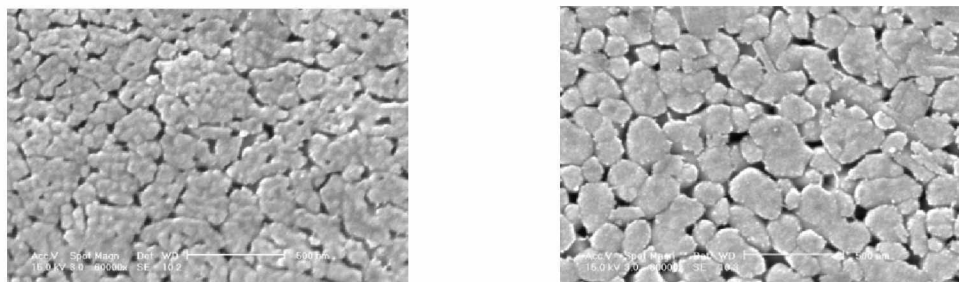


Для осаждения использован потенциостатический режим при напряжении +1В в течение приблизительно 2 минут.



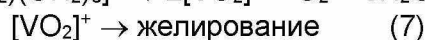
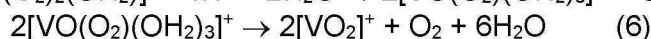
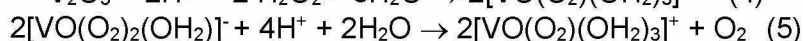
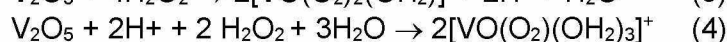
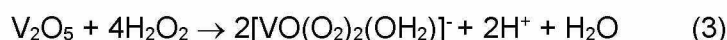
Полученные образцы отжигали на воздухе при 400°C в течение 2 часов.

Установлено, что отжиг при температуре 400°C является оптимальным для получения пленок диоксида ванадия, а также способствует увеличению размера зерна пленок VO_x от 50 нм до 100 нм. Изображение пленок, изготовленных методом электрохимического осаждения на подложку Si/TiO₂ после осаждения и после отжига при температуре 400°C, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представлено на рис.2. Установлено, что продолжительность отжига влияет на размер зерен и характеристики пленок. Пленки, полученные методом электрохимического осаждения, имеют изначально сильно зернистую структуру, размер зерен которой увеличивается после отжига. Толщина полученных пленок составляла 80 – 100 нм.

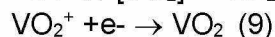


(а) Рисунок 2 – СЭМ изображение пленок VO_x , полученных методом электрохимического осаждения на подложке Si/TiO_2 . (а) до отжига и (б) после отжига при $400^\circ C$

В качестве второго исходного материала для формирования пленок диоксида ванадия использовали порошок V_2O_5 , который растворяли в дистиллированной воде и H_2O_2 (30 вес.% в H_2O) с образованием раствора V_2O_5 концентрации 0.3 М и с соотношением $n(H_2O_2) : n(V) = 8,0 : 1$. Конечный раствор перемешивали 15 минут. Желтый раствор начинал слегка пузыриться и постепенно становился оранжевым. Через 5 минут раствор приобретал рубиново-красный цвет. Этот раствор разбавляли до концентрации $C_v = 0.06$ М, а затем перемешивали, пока он не становился коричневато-красным гелем V_2O_5 . Далее раствор разбавляли до $C_v=0,0075$ М и перемешивали в дистиллированной воде до образования прозрачного раствора кирпично-красного цвета с $pH=2,6$. Напряжение осаждения -2.4 В. В процессе приготовления протекали следующие химические реакции:



Изменение цвета можно объяснить образованием аниона $[VO(O_2)_2(OH_2)]^-$ (ур.1). Через 5 минут суспензия превращалась в прозрачный раствор рубиново-красного цвета, что позволяет предположить, что основной разновидностью ионов в растворе является красный катион $[VO(O_2)(OH_2)_3]^+$ (ур.4 и 5). После добавления деионизированной воды для разбавления раствора до 0,06 М раствор обрабатывали ультразвуком в течение 1 часа и постепенно превращался в коричневато-красный раствор с более высокой вязкостью. Это изменение можно объяснить трансформацией вида ионов в катион диоксованадия $[VO_2]^+$ (ур.6). Наблюдавшиеся при смешивании V_2O_5 и H_2O_2 пузырьки являются результатом выделения газообразного кислорода (ур.5 и 6); каждая молекула V_2O_5 выделяет $2O_2$. Повышенная вязкость и образование коричневато-красного геля соответствуют началу гелеобразования $V_2O_5 \cdot nH_2O$. После длительного перемешивания (3 часа) коричневато-красную смесь $V_2O_5 \cdot nH_2O$ разбавляли до концентрации 0,0075 М и $pH = 2.7$. При катодном осаждении электроны движутся в направлении катода, поэтому частицы V^{5+} из коллоидных частиц V_2O_5 и катионы диоксованадата VO_2^{2+} восстанавливаются на поверхности подложки (ур.8,9):



Таким образом, в процессе электрохимического осаждения получены пленки VO_2 на подложке Si/TiO_2 . Исследованы два варианта процесса осаждения – при напряжении $+1$ В и $-2,4$ В. Установлено ориентирующее влияние подложки на процесс кристаллизации и температуры отжига на размер зерен пленок.

Материалы 60-й юбилейной научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов, Минск, 2024

Список использованных источников:

1. Recent Advances in Nanostructured Vanadium Oxides and Composites for Energy Conversion / Minsu Liu [etal] // Adv. Energy Mater, 2017. – P. 1700885
2. Mark Lust, Nima Ghalichechian. Multiphysics simulation of hypersensitive microbolometer sensor using vanadium dioxide and air suspension for millimeter wave maging / Shangyi Chen [etal] // Microsystem Technologies, 2020. – P.20 doi.org/10.1007/s00542-020-05031-0
3. Synthesis, Characterization and Electrochemical Properties of SILAR Deposited V₂O₅ Thin Film / M. S. Pawar [etal] //Int. J. of Res. Stud. Sci., Engin. and Technol, 2015. – PP 47-52